

jp2000256302/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 2000-256302 JAPIO  
TITLE: FLUORO-SATURATED HYDROCARBON GROUP-CONTAINING  
COMPOUND, ITS PRODUCTION AND SURFACE TREATING AGENT  
AND ADDITIVE FOR COATING MATERIAL  
INVENTOR: SAWADA HIDEO; TANETANI TOSHIYUKI; TAKISHITA KATSUHISA  
PATENT ASSIGNEE(S): ISHIHARA CHEM CO LTD  
SHOWA DENKO KK  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
***JP 2000256302***	A	20000919	Heisei	C07C271-60

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1999-65659 19990311  
ORIGINAL: JP11065659 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1999-65659 19990311  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 2000  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: C07C271-60  
SECONDARY: C07C269-06; C07D223-10; C08F220-36; C08F220-60;  
C08G018-73; C09D007-12; C09K003-18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new fluorine-based compound capable of imparting useful properties such as low surface tension properties, low refraction properties, low reflection properties, heat, cold, oil and chemical resistances, electrical insulating properties and antifogging and antifouling properties to the surface, or the like, of a substrate.

SOLUTION: This new compound is represented by the formula [Rf denotes a fluoro-saturated hydrocarbon group which may be intervened with O or may be substituted with Cl; A-Z denotes a Z-substituted vinylic monomer unit [Z denotes CO2R1 and CONR2R3 (R1 and R2 denote each an isocyanate group-containing hydrocarbon group; R3 denotes H, a hydrocarbon group or an isocyanate group-containing hydrocarbon group which may be blocked and a urethane bond, O or N), as necessary, may be interposed in the isocyanate group-containing hydrocarbon groups]; B notes a vinylic monomer unit which may be substituted; (n) is 1-5,000; (m) is 0-5,000]. The new compound is produced by reacting a fluoroalkanoyl peroxide represented by the formula Rf(=O)OO(O=)CRf with a vinylic monomer which may be substituted and is useful as a surface treating agent or an additive for a coating material.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256302

(P2000-256302A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テレポート* (参考)
C 0 7 C 271/60		C 0 7 C 271/60	4 C 0 3 4
269/06		269/06	4 H 0 0 6
C 0 7 D 223/10		C 0 7 D 223/10	4 H 0 2 0
C 0 8 F 220/36		C 0 8 F 220/36	4 J 0 3 4
220/60		220/60	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 24 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-65659	(71) 出願人	000197975 石原薬品株式会社 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番26号
(22) 出願日	平成11年3月11日 (1999.3.11)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号
		(72) 発明者	沢田 英夫 奈良県磯城郡田原本町八尾572-7
		(72) 発明者	種谷 利幸 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番26号 石原薬品株式会社内
		(74) 代理人	100071825 弁理士 阿形 明 (外1名)
		最終頁に続く	

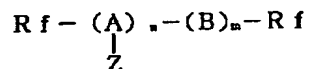
(54) 【発明の名称】 フルオロ飽和炭化水素基含有化合物、その製造方法、及び表面処理剤及び塗料添加剤

(57) 【要約】

【課題】 基材表面等に低表面張力性、低屈折性、低反射性、耐熱性、耐寒性、耐油性、電気絶縁性、防曇性、防汚性、耐薬品性等の有用な性質を付与しうる新規フッ素系化合物を提供する。

【解決手段】 この新規化合物は式

【化1】



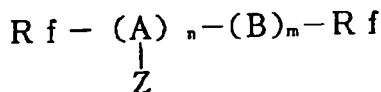
〔式中、RfはOが介在してもよく、Clで置換されてもよいフルオロ飽和炭化水素基、A-ZはZ置換ビニル系モノマー単位〔Zは-CO<sub>2</sub>R'及び-CO<sup>+</sup>NR'<sup>2</sup>R<sup>3</sup> (R', R'<sup>2</sup>はブロック化されてもよいイソシアネート基含有炭化水素基、R'<sup>3</sup>はH、炭化水素基、ブロック化されてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、O又はNが介在してもよい)〕、Bは置換されてもよいビニル系モノマー単位、nは1~5000、mは0~5000である〕で表わされ、RfC

(=O)OO(O=)CRfの過酸化フルオロアルカノイル、Z置換ビニル系モノマー及び置換されてもよいビニル系モノマーを反応させて得られ、表面処理剤や塗料添加剤として有用である。

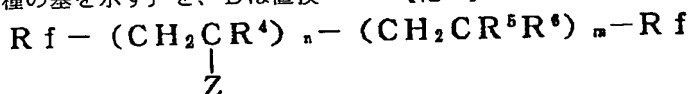
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

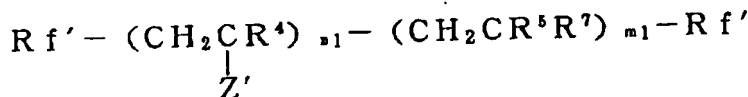
【化 1】



【式中、Rf は酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよいフルオロ飽和炭化水素基を、A-Z は Z 置換ビニル系モノマー単位（ここで、Z は -CO<sub>2</sub>R' 及び -CONR<sup>2</sup>R'（ここで、R' 及び R<sup>2</sup> は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を、R<sup>3</sup> は水素原子、炭化水素基、又は R' 又は R<sup>2</sup> と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい）の中から選ばれた少なくとも 1 種の基を示す）を、B は置換\*



【式中、Rf は酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよいフルオロ飽和炭化水素基を、R<sup>4</sup> は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を、R<sup>5</sup> は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を、R<sup>6</sup> はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、置換されていてもよい、炭化水素基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシル基、シアノ基又はケイ素含有有機基を、Z は -CO<sub>2</sub>R' 及び -CONR<sup>2</sup>R'（ここで、R' 及び R<sup>2</sup> は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を、R<sup>3</sup> は水素原子、炭化水素基、又は R' 又は R<sup>2</sup> と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素\*



【式中、Rf' は酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよい炭素数 1～29 のフルオロ飽和炭化水素基を、R<sup>4</sup> は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を、R<sup>5</sup> は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を、R<sup>6</sup> はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、置換されていてもよい、脂肪族基、脂環式基、芳香族基、芳香脂肪族基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシル基、シアノ基又は -SiR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>（ここで、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> は同一であるかあるいは互いに異なる、アルキル基、ア

\* されていてもよいビニル系モノマー単位を、n は 1～5000 を、m は 0～5000 をそれぞれ示す）で表わされるフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

【請求項 2】 化 1 における A が -CH<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>-（ここで、R<sup>1</sup> は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を示す）で示される請求項 1 記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

【請求項 3】 化 1 における B が -CH<sub>2</sub>CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-（ここで、R<sup>3</sup> は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を、R<sup>4</sup> はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、置換されていてもよい、炭化水素基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシル基、シアノ基又はケイ素含有有機基をそれぞれ示す）で示される請求項 1 又は 2 記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

【請求項 4】 一般式

【化 2】

※ 基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい）の中から選ばれた少なくとも 1 種の基を、n は 1～5000 を、m は 0～5000 をそれぞれ示す）で表わされるフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

【請求項 5】 ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基における炭化水素基が飽和炭化水素基である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

【請求項 6】 飽和炭化水素基がアルキル基である請求項 5 記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

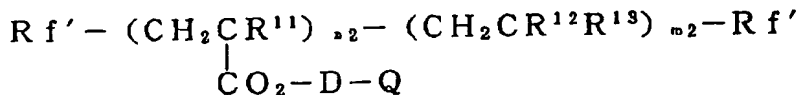
【請求項 7】 一般式

【化 3】

ルコキシ基、ハロゲン原子、アルカノイルオキシ基又は水素原子を示す）を、Z' は -CO<sub>2</sub>R' 及び -CONR<sup>2</sup>R'（ここで、R' 及び R<sup>2</sup> は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有飽和炭化水素基を、R<sup>10</sup> は水素原子、炭化水素基、又は R<sup>3</sup> 又は R<sup>2</sup> と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有飽和炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有飽和炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい）の中から選ばれた少なくとも 1 種の基を、n<sub>1</sub> は 1～5000 を、m<sub>1</sub>

は0～5000をそれぞれ示す)で表わされるフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

\*【請求項8】 一般式  
【化4】



〔式中、Rf'は酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよい炭素数1～29のフルオロ飽和炭化水素基を、R<sup>11</sup>は水素原子又はメチル基を、R<sup>12</sup>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、R<sup>13</sup>はピペリジノ基、1-ピロリジニル基、ハロゲン原子、シ  
10 アノ基、-SiR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>（ここで、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～4の、アルコキシ基又はアルカノイルオキシ基、ハロゲン原子、又は水素原子を示す）、-CO<sub>2</sub>R<sup>17</sup>又は-CONR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>（こ  
20 中で、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、水素原子、炭素数1～18の、シクロアルキル基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、グリシジル基、-(Y<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、-(Y<sup>2</sup>-O)<sub>2</sub>、-R<sup>20</sup>（こ  
25 中で、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数1～6のアルキレン基を、R<sup>20</sup>は水素原子、アルキル基又は-SiR<sup>21</sup>R<sup>22</sup>R<sup>23</sup>（ここで、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルカノイルオキシ基又は水素原子を示す）、aは0又は1を、bは0～20の整数をそれぞれ示す）、又は炭素数1～20の、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、アルキルアミノアル  
30 キル基又はジアルキルアミノアルキル基又はそれらのアンモニウム塩、シアノアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルキルホスホニウム基、ホスホアルキル基、又はグリシジルアルキル基をそれぞれ示し、さらにR<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は互いに結合してそれらが結合するNとともに複  
35 素環を形成してもよい）、-OCOR<sup>24</sup>（ここで、R<sup>24</sup>は前記と同じ意味を有する）、又は-Y<sup>1</sup>-(O-Y<sup>2</sup>)、-R<sup>25</sup>（ここで、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数1～6のアルキレン基を、R<sup>25</sup>は水酸基又はアルコキシ基を、bは0～20の整数をそれぞれ示す）を、Dはウレタン結合が介在していてもよい二価飽和炭化水素基を、Qはイソシアネート基（-NCO）又はブロック化イソシアネート基を、n<sub>2</sub>は1～5000を、m<sub>2</sub>は0～5000をそれぞれ示す〕で表わされるフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

【請求項9】 Rf又はRf'が-(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>X（pは1～10の整数を、Xはフッ素原子、塩素原子、水素原子を示す）、-CF(CF<sub>3</sub>)〔OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)〕<sub>q</sub>-OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>（qは0～8の整数を示す）又はパーフルオロシクロヘキシル基である請求項1ないし8のいずれかに記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物。

【請求項10】 一般式

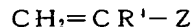


〔式中、Rfは酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよいフルオロ飽和炭化水素基を示す〕で表わされる過酸化アシル、Z置換ビニル系モノマー〔ここで、Zは-CO<sub>2</sub>R'及び-CONR'<sup>2</sup>R'<sup>3</sup>（こ  
40 中で、R'及びR'<sup>2</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を、R'<sup>3</sup>は水素原子、炭化水素基、又はR'又はR'<sup>2</sup>と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい）の中から選ばれた少なくとも1種の基を示す〕及び置換されていてもよいビニル系モノマーを反応させることを特徴とする請求項1記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物の製造方法。

【請求項11】 (A) 一般式

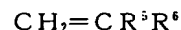


〔式中、Rfは酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよいフルオロ飽和炭化水素基を示す〕で表わされる過酸化アシル、(B) 一般式



〔式中、R'は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、Zは-CO<sub>2</sub>R'及び-CONR'<sup>2</sup>R'<sup>3</sup>（こ  
45 中で、R'及びR'<sup>2</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を、R'<sup>3</sup>は水素原子、炭化水素基、又はR'又はR'<sup>2</sup>と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい）の中から選ばれた少なくとも1種の基をそれぞれ示す〕で表わされるZ置換ビニル系モノマー及び

(C) 一般式



〔式中、R<sup>5</sup>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、R<sup>6</sup>はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、置換されていてもよい、炭化水素基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシル基、シアノ基又はケイ素含有有機基をそれぞれ示す〕で表わされるビニル系モノマーを反応させることを特徴とする請求項4記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物の製造方法。

【請求項12】 請求項1ないし9のいずれかに記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物を有効成分とする表

面処理剤。

【請求項13】 請求項1ないし9のいずれかに記載のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物を有効成分とする塗料添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフルオロ飽和炭化水素基含有化合物、その製造方法、及びそれを有効成分とする表面処理剤及び塗料添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】フルオロ飽和炭化水素基を含有する化合物は、耐候性、撥水撥油性、さらには生理活性等の有用な性質を示すものとして近年注目を集めている。特に、フルオロ飽和炭化水素基が直接炭素-炭素結合で導入されている化合物は、長期間にわたり低表面張力性、低屈折性、低反射性、耐熱性、耐寒性、耐油性、電気絶縁性、防曇性、防汚性、耐薬品性、潤滑性等の優れた特性を有しているため種々の分野、例えば表面処理剤、繊維処理剤、界面活性剤、塗料、ワックス添加剤などの分野で用いられ、特に、ガラス器具、光学レンズ、眼鏡用レ  
10  
ンズ、眼内レンズ、プラスチックファイバー、分離膜、医療用材等の表面に撥水撥油性、防汚性、乱反射防止性等を付与させるための表面処理剤として有用であると  
20  
考えられている。

【0003】従来、基材表面の改質に際しては、基材の表面に皮膜を形成するコーティング材料が使用されており、特に基材の保護、美粧性、撥水撥油性、絶縁性、離型性、防汚性等の特性を付与する目的で、パーフルオロアルキル基含有アクリル系ブロック共重合体（例えば特開昭60-228519号）、パーフルオロアルキルビ  
30  
ニル共重合体（例えば特公平8-19192号）、フッ素樹脂及びフッ化テロマーの混合物よりなる撥水撥油剤（特公平7-110936号）等のフッ素樹脂系コーティング剤が使用されている。同様に、炭化水素系ワックスに含フッ素ビニル化合物をグラフト重合させた撥水剤（特開平5-112776号）、ポリテトラフルオロエチレンとパーフルオロポリエーテルの混合系（特公平6-13663号）、含フッ素（メタ）アクリル酸系共重合体（特公平8-19399号）、金属アルコキシドとフッ化カルボン酸の反応物（特開平3-95284  
40  
号）、アニオン性官能基を有するモノマーとフルオロメタクリレート共重合体（特公平7-68509号）等をコーティング材料として使用したり、フッ素樹脂粉末をフッ化ビニリデン樹脂、四フッ化エチレン樹脂、他のフッ素系樹脂の共重合体をバインダーとして基材に適用する方法（例えば、特開平10-36707号、特開平10-88061号）、同じくフッ素樹脂粉末を他の樹脂粉末と混合使用した粉体塗料（特許第2698514号）等もある。しかしながら、これらのフッ素系材料は、基材やバインダー等に対して化学結合を介さず、表  
50

面に付着しているに過ぎないため容易に脱落し、耐久性に劣るという欠点がある。

【0004】活性水素基とイソシアネート化合物やメラミン化合物との反応を利用したフッ素系樹脂によるコーティング方法も多数提案されている。例えば、活性水素基を含有するフッ素系共重合体とイソシアネート化合物を反応原料として用いるもの（例えば、特公平6-8333号、特開平6-57196号、特開平9-3435号、特開平9-157586号、特開平10-152646号）等が知られているが、反応原料成分が少なくとも二成分となるため現場秤量の必要性やポットライフ管理等取扱性の点で難がある。また、イソシアネート基をブロック化することで、一液化を可能としたパーフルオロアルキルエチルアクリレート共重合体とブロック化イソシアネート水性分散液の混合体（例えば、特開平5-179573号）もあるが、フルオロアルキル基がエステル結合を介して主鎖骨格に導入された化合物は、加水分解を受けやすいという欠点があり、長期にわたる耐候性の点で問題がある。

【0005】そこで、基材表面と化学反応により結合させ、フルオロアルキル基を基材に導入しうる化合物としてアルコキシシラン基やハロゲン化シリル基をもつフルオロアルキル基含有化合物（例えば、特開平3-100060号、特開平9-157582号、特開平10-147739号、特公平7-81024号）が提案されているが、これも加水分解性を有する上に、反応性に富むため、保存中に化合物同士が反応してしまいゲル化を起こすなど、ポットライフ等保存性の点で問題がある。

【0006】また、アルコキシシラン基と同様に基材表面との化学反応結合性を有する官能基としてイソシアネート基を含有する重合性モノマーとフルオロアルキル基含有重合性モノマーからなるポリマーも提案されているが（例えば、特開昭62-22862号、特公平6-4842号）、フルオロアルキル基がエステル結合を介して導入されているため耐候性の点で問題がある。エステル結合を介さずに直接主鎖骨格にフルオロアルキル基が導入されているフルオロオレフィン系重合性モノマーとイソシアネート基含有重合性モノマーの共重合体（例えば、特開平3-167213号、特開平5-271606号、特開平7-18215号、特開平7-238252号等）も提案されているが、このフルオロオレフィン系重合性モノマーに用いられているのはヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等であるため、比較的フッ素鎖長が短く、フッ素基の表面集中配向という観点からは不利である。

【0007】

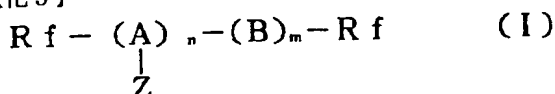
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フルオロ飽和炭化水素基が炭素-炭素結合で導入されかつ基材の表面等に低表面張力性、低屈折性、低反射性、耐熱性、耐寒性、耐油性、電気絶縁性、防曇性、防汚性、耐

薬品性等の有用な性質を付与することができる新規なフルオロ飽和炭化水素基含有化合物、この新規化合物を反応触媒及び特殊な装置を用いずに収率よく容易に製造する方法及び該化合物を有効成分とする表面処理剤及び塗料添加剤を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記新規化合物について鋭意研究を重ねた結果、両末端にパーフルオロ飽和炭化水素基を有し、かつ特定官能基をもつものがその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて、本発明をなすに至った。

【0009】すなわち、本発明は、一般式  
【化5】



【式中、Rfは酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよいフルオロ飽和炭化水素基を、A-ZはZ置換ビニル系モノマー単位〔ここで、Zは-CO<sub>2</sub>R'及び-CONR'<sup>2</sup>R'<sup>3</sup>（ここで、R'及びR'<sup>2</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を、R'<sup>3</sup>は水素原子、炭化水素基、又はR'又はR'<sup>2</sup>と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい）の中から選ばれた少なくとも1種の基を示す〕を、Bは置換されていてもよいビニル系モノマー単位を、nは1～5000を、mは0～5000をそれぞれ示す〕で表わされるフルオロ飽和炭化水素基含有化合物を提供するものである。

【0010】本発明のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物は、文献未載の新規化合物であって、一般式



（式中、Rfは酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよいフルオロ飽和炭化水素基を示す）で表わされる過酸化アシル、Z置換ビニル系モノマー〔ここで、Zは-CO<sub>2</sub>R'及び-CONR'<sup>2</sup>R'<sup>3</sup>（ここで、R'及びR'<sup>2</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を、R'<sup>3</sup>は水素原子、炭化水素基、又はR'又はR'<sup>2</sup>と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい）の中から選ばれた少なくとも1種の基を示す〕及び置換されていてもよいビニル系モノマーを反応させることによって製造することができる。

【0011】また、本発明のフルオロ飽和炭化水素基含

有化合物は、それを有効成分とする表面処理剤及び塗料添加剤とすることができる。

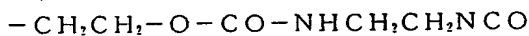
#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物（以下本発明化合物ともいう）は、前記一般式（I）で示され、式中のR'及びR'<sup>2</sup>はブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基であって、R'<sup>3</sup>も場合により同様の基であり、それらの基は同一であるかあるいは互いに異なり、また、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよいものである。

【0013】ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基は、ウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい、イソシアネート基で置換された炭化水素基や、そのイソシアネート基がイソシアネートブロック剤でブロック化されたものである。上記炭化水素基は特に限定されず、置換されていてもよい脂肪族基、脂環式基、芳香族基、芳香脂肪族基などが挙げられるが、好ましくは飽和炭化水素基、中でもアルキル基が用いられる。

【0014】イソシアネートブロック剤は、遊離のイソシアネート基に作用してその反応性を抑制しうるもの、例えばイソシアネート基と反応して遊離のイソシアネート基をなくするものなどであって、適当な条件下、例えば加熱条件下や触媒存在下で、イソシアネート基を生成させるなどしてイソシアネート基の反応性を還元させるものであれば特に限定されないが、好ましくはフェノール系、アルコール系、イミン系、オキシム系、ラクタム系、活性メチレン系の活性水素基含有化合物が用いられる。

【0015】このようなイソシアネート基含有炭化水素基として、好ましくはウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい、ブロック化されていてもよいイソシアネート飽和炭化水素基、より好ましくはウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい、イソシアネートアルキル基やブロック化イソシアネートアルキル基、中でもイソシアネートアルキル基や、イソシアネートアルキルアミノカルボニルオキシアルキル基（例えば式；



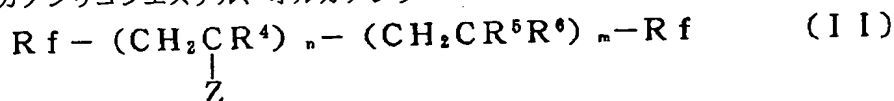
で表わされる基など）や、それらのブロック化されたものなどが挙げられる。

【0016】また、前記一般式（I）におけるAが-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CR'<sup>1</sup>-（ここで、R'<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す）であるものや、一般式（I）におけるBが-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CR'<sup>2</sup>R'<sup>3</sup>-（ここで、R'<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、R'<sup>3</sup>はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、

置換されていてもよい、炭化水素基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシル基、シアノ基又はケイ素含有有機基をそれぞれ示す) であるものが好ましい。

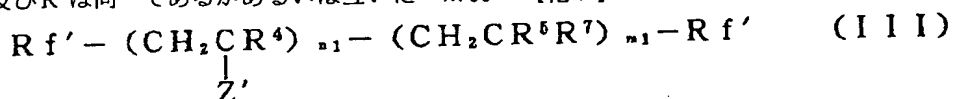
【0017】R<sup>6</sup>における炭化水素基は特に限定されず、脂肪族基、脂環式基、芳香族基、芳香脂肪族基などが挙げられるが、好ましくは飽和炭化水素基、中でもアルキル基が用いられる。R<sup>6</sup>における複素環式基は特に限定されず、通常複素環を構成する異項環原子として窒素原子、酸素原子及び硫黄原子の中から選ばれた少なくとも1種を有するものが挙げられるが、好ましくは該異項環原子として窒素及び酸素の少なくとも1種を1個又は2個有するもの、中でもピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環を有するものが用いられる。

【0018】R<sup>\*</sup>におけるケイ素含有有機基としては、例えばオルガノシラン、オルガノハロゲンシラン、オルガノシラノール、オルガノアルコキシシラン、オルガノシロキサン、オルガノシリコンエステル、オルガノシラ\*

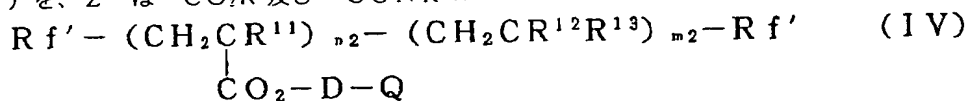


〔式中、R<sup>f</sup>は酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよいフルオロ飽和炭化水素基を、R<sup>h</sup>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、R<sup>i</sup>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、R<sup>j</sup>はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、置換されていてもよい、炭化水素基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシル基、シアノ基又はケイ素含有有機基を、Zは-CO<sub>2</sub>R<sup>j</sup>及び-CO-NR<sup>j</sup>R<sup>k</sup>〕

<sup>1</sup> (ここで、 $R'$ 及び $R''$ は同一であるかあるいは互いに ※ 30



〔式中、 $R^f$  は酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよい炭素数 1～29 のフルオロ飽和炭化水素基を、 $R^1$  は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を、 $R^2$  は水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基を、 $R^3$  はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、置換されていてもよい、脂肪族基、脂環式基、芳香族基、芳香脂肪族基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシル基、シアノ基又は  $-SiR^aR^a'R^a''$  (ここで、 $R^a$ 、 $R^a'$ 、 $R^a''$  は同一であるかあるいは互いに異なる、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルカノイルオキシ基又は水素原子を示す) を、 $Z'$  は  $-CO_2R^*$  及び  $-CONR^*$  〕



[式中、R f' は酸素原子が介在していてもよく、塩素

\* ザンなどの有機ケイ素化合物の残基等が挙げられるが、中でもオルガノシリル基、オルガノハロゲンシリル基、オルガノシロキシ基が好ましい。

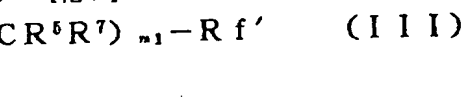
【0019】また、前記一般式(1)におけるRfとしては、飽和脂肪族炭化水素基や飽和脂環式炭化水素基などの飽和炭化水素基のパーフルオロ化したものやそのフッ素原子の一部を塩素原子又は水素原子に変えたものやこれらに酸素原子を介在させたものなどが挙げられるが、好ましくは $-(CF_2)_pX$  (pは1~10の整数を、Xはフッ素原子、塩素原子、水素原子をそれぞれ示す)、 $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_q-O-C_3F_7$  (qは0~8の整数を示す)、パーフルオロシクロヘキシル基である。

【0020】さらに、本発明化合物として、好ましくは一般式

【化 6】

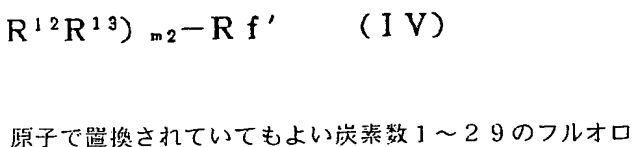
※異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を、R<sup>1</sup>は水素原子、炭化水素基、又はR<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい)の中から選ばれた少なくとも1種の基を、nは1～5000を、mは0～5000をそれぞれ示す] で表わされるもの、より好ましくは一般式

【化 7】



★<sup>3</sup>R<sup>10</sup>（ここで、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有飽和炭化水素基を、R<sup>10</sup>は水素原子、炭化水素基、又はR<sup>8</sup>又はR<sup>9</sup>と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有飽和炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有飽和炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい）の中から選ばれた少なくとも1種の基を、n<sub>1</sub>は1～5000を、m<sub>1</sub>は0～5000をそれぞれ示す）で表わされるもの、さらに好ましくは一般式

【化8】



飽和炭化水素基を、 $R^{11}$ は水素原子又はメチル基を、 $R^{12}$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、 $R^{13}$ はピベリジノ基、1-ピロリジニル基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-SiR^bR^{b'}R^{b''}$ （ここで、 $R^b$ 、 $R^{b'}$ 、 $R^{b''}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～4の、アルコキシ基又はアルカノイルオキシ基、ハロゲン原子、又は水素原子を示す）、 $-CO_2R^{14}$ 又は $-CONR^{15}R^{16}$ （ここで、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、水素原子、炭素数1～18の、シクロアルキル基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、グリシジル基、 $-(Y^1)_d-$ （ $Y^2-O$ ） $-R^{17}$ （ここで、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数1～6のアルキレン基を、 $R^{17}$ は水素原子、アルキル基又は $-SiR^cR^{c'}R^{c''}$ （ここで、 $R^c$ 、 $R^{c'}$ 、 $R^{c''}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルカノイルオキシ基又は水素原子を示す）、 $a$ は0又は1を、 $b$ は0～20の整数をそれぞれ示す）、又は炭素数1～20の、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、アルキルアミノアルキル基又はジアルキルアミノアルキル基又はそれらのアンモニウム塩、シアノアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルキルホスホニウム基、ホスホアルキル基、又はグリシジルアルキル基をそれぞれ示し、さらに $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は互いに結合してそれらが結合するNとともに複素環を形成してもよい）、 $-OCOR^{18}$ （ここで、 $R^{18}$ は前記と同じ意味を有する）、又は $-Y^1-(O-Y^2)-R^{19}$ （ここで、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数1～6のアルキレン基を、 $R^{19}$ は水酸基又はアルコキシ基を、 $b$ は0～20の整数をそれぞれ示す）を、 $D$ はウレタン結合が介在していてもよい二価飽和炭化水素基を、 $Q$ はイソシアネート基（ $-NCO$ ）又はブロック化イソシアネート基を、 $n_1$ は1～5000を、 $m_2$ は0～5000をそれぞれ示す]で表わされるもの、それらの中でも特に $R^f$ 又は $R^{f'}$ が $-(CF_2)_pX$ （ $p$ は1～10の整数を、 $X$ はフッ素原子、塩素原子、水素原子を示す）、 $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_q-OC_3F_7$ （ $q$ は0～8の整数を示す）、パーフルオロシクロヘキシル基であるものが挙げられる。

【0021】上記符号中、 $Y^1$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基などの炭素数1～3のアルキレン基が、 $Y^2$ のアルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基がそれぞれ好ましく、式： $-(Y^1)_d-$ （ $Y^2-O$ ） $-R^{17}$ で示される基としては $-SiR^cR^{c'}R^{c''}$ や、 $-Y^1-SiR^cR^{c'}R^{c''}$ や、 $-(Y^2-O)-R^{17}$ （ここで、 $d$ は1～20の整数である）、中でもポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基又はポリ（混合オキシエチレン-オキシプロピレン）基やこれらの末端水

酸基を $-OSiR^cR^{c'}R^{c''}$ 又はアルコキシ基で置換した基が、式： $-Y^1-(O-Y^2)-R^{18}$ で示される基としては $Y^1$ がメチレン基であり、残基はポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基又はポリ（混合オキシエチレン-オキシプロピレン）基である基やその末端水酸基をアルコキシ基で置換した基がそれぞれ好ましい。また、 $D$ の二価飽和炭化水素基としてはアルキレン基が好ましい。

【0022】本発明化合物において、 $R^f$ 又は $R^{f'}$ が $-(CF_2)_pX$ のものについては $-(CF_2)_pF$ 、 $-(CF_2)_pF$ 、 $-(CF_2)_pF$ 、 $-(CF_2)_pF$ 、 $-(CF_2)_pF$ 、 $-(CF_2)_pF$ 、 $-(CF_2)_pF$ 、 $-(CF_2)_pF$ 、 $-(CF_2)_pF$ で示されるパーフルオロアルキル基が、また $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_q-OC_3F_7$ のものについては、 $q$ が0、1、2、3、4又は5である、酸素原子が介在するパーフルオロアルキル基が特に好ましい。

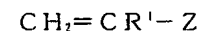
【0023】前記一般式（I I）及び（I I I）の化合物において、 $R^b$ 、 $R^i$ 、 $Z'$ が炭素数2以上の場合、 $n$ 、 $m$ が5000を超える場合、また前記一般式（I I）、（I I I）及び（I V）の化合物において、 $R^f$ 又は $R^{f'}$ が $-(CF_2)_pX$ 又は $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_q-OC_3F_7$ であって、 $p$ が11を超えるかあるいは $q$ が9を超える場合には、溶媒溶解性が低下し、製造困難になる傾向が見られる。

【0024】本発明化合物においては、 $m/n$ 、 $m_1/n_1$ 、 $m_2/n_2$ を、好ましくは0～100、より好ましくは0～20の範囲で選ぶのがよい。この割合が100を超えると、基材に対する結合力や吸着力が低下する。本発明化合物においては、数平均分子量 $M_n$ を好ましくは500～100000、より好ましくは500～50000の範囲とするのがよい。また、本発明化合物においては、 $R^f$ 又は $R^{f'}$ が片末端にのみ導入されたものが反応副生物などとして少量混入される場合もあるが、その程度の量ならば差し支えない。

【0025】本発明化合物の製造方法において原料化合物として用いられる一般式



で表わされる過酸化アシルとしては $R^f$ が炭素数1～29のもの、中でも $-(CF_2)_pX$ （ここで、 $X$ 及び $p$ は前記のとおり）、 $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_q-OC_3F_7$ （ここで、 $q$ は前記のとおり）又はパーフルオロシクロヘキシル基であるものが好ましく、 $Z$ 置換ビニル系モノマーとしては一般式

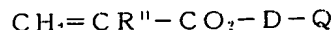


（式中、 $R^1$ 及び $Z$ は前記のとおり）で表わされるもの、中でも一般式

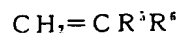


（式中、 $R^1$ 及び $Z'$ は前記のとおり）で表わされるもの、特に一般式

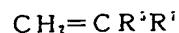




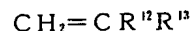
(式中、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{D}$ 及び $\text{Q}$ は前記のとおり)で表わされるものが好ましく、ビニル系モノマーとしては一般式



(式中、 $\text{R}^{\text{I}}$ 及び $\text{R}^{\text{II}}$ は前記のとおり)で表わされるもの、中でも一般式

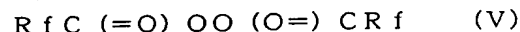


(式中、 $\text{R}^{\text{I}}$ 及び $\text{R}^{\text{I}}$ は前記のとおり)で表わされるもの、特に一般式



(式中、 $\text{R}^{\text{II}}$ 及び $\text{R}^{\text{II}}$ は前記のとおり)で表わされるものが好ましい。

【0026】本発明化合物の好適な製造方法としては、一般式



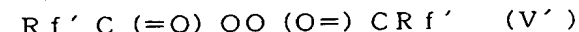
(式中、 $\text{Rf}$ は酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよいフルオロ飽和炭化水素基を示す)で表わされる過酸化アシル、一般式



〔式中、 $\text{R}^{\text{I}}$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、 $\text{Z}$ は $-\text{CO}_2\text{R}^{\text{I}}$ 及び $-\text{CONR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{I}}$ (ここで、 $\text{R}^{\text{I}}$ 及び $\text{R}^{\text{I}}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基を、 $\text{R}^{\text{I}}$ は水素原子、炭化水素基、又は $\text{R}^{\text{I}}$ 又は $\text{R}^{\text{I}}$ と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい)の中から選ばれた少なくとも1種の基をそれぞれ示す〕で表わされるZ置換ビニル系モノマー及び一般式



(式中、 $\text{R}^{\text{I}}$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、 $\text{R}^{\text{I}}$ はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、置換されていてもよい、炭化水素基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシ基、シアノ基又はケイ素含有有機基をそれぞれ示す)で表わされるビニル系モノマーを反応させることにより前記一般式(II)の化合物を製造する方法、好ましくは一般式



(式中、 $\text{Rf}'$ は酸素原子が介在していてもよく、塩素原子で置換されていてもよい炭素数1～29のフルオロ飽和炭化水素基を示す)で表わされる過酸化アシル、一般式

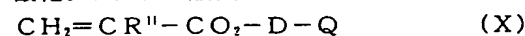


〔式中、 $\text{R}^{\text{I}}$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、 $\text{Z}'$ は $-\text{CO}_2\text{R}^{\text{I}}$ 及び $-\text{CONR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{I}}$ (ここで、 $\text{R}^{\text{I}}$ 及び $\text{R}^{\text{I}}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、ブ

ック化されていてもよいイソシアネート基含有飽和炭化水素基を、 $\text{R}^{\text{II}}$ は水素原子、炭化水素基、又は $\text{R}^{\text{I}}$ 又は $\text{R}^{\text{I}}$ と同一であるかあるいは互いに異なる、ブロック化されていてもよいイソシアネート基含有飽和炭化水素基をそれぞれ示し、場合によりこれらイソシアネート基含有飽和炭化水素基はウレタン結合、酸素原子又は窒素原子が介在していてもよい)の中から選ばれた少なくとも1種の基をそれぞれ示す〕で表わされるZ'置換ビニル系モノマー及び一般式



〔式中、 $\text{R}^{\text{I}}$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、 $\text{R}^{\text{I}}$ はウレタン結合、エステル結合又はアミド結合を含有していてもよく、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が介在していてもよく、置換されていてもよい、脂肪族基、脂環式基、芳香族基、芳香脂肪族基又は複素環式基、ハロゲン原子、カルボキシ基、シアノ基又は $-\text{SiR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{I}}\text{R}^{\text{I}}$ (ここで、 $\text{R}^{\text{I}}$ 、 $\text{R}^{\text{I}}$ 、 $\text{R}^{\text{I}}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルカノイルオキシ基又は水素原子を示す)をそれぞれ示す〕で表わされるビニル系モノマーを反応させることにより前記一般式(III)の化合物を製造する方法、中でも特に前記一般式(V')の過酸化アシル、一般式



(式中、 $\text{R}^{\text{II}}$ は水素原子又はメチル基を、 $\text{D}$ はウレタン結合が介在していてもよい二価飽和炭化水素基を、 $\text{Q}$ はイソシアネート基( $-\text{NCO}$ )又はブロック化イソシアネート基をそれぞれ示す)で表わされる(メタ)アクリレート型ビニル系モノマー及び一般式



〔式中、 $\text{R}^{\text{II}}$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を、 $\text{R}^{\text{II}}$ はピペリジノ基、1-ピロリジニル基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{SiR}^{\text{II}}\text{R}^{\text{II}}\text{R}^{\text{II}}$ (ここで、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～4の、アルコキシ基又はアルカノイルオキシ基、ハロゲン原子、又は水素原子を示す)、 $-\text{CO}_2\text{R}^{\text{II}}$ 又は $-\text{CONR}^{\text{II}}$  $\text{R}^{\text{II}}$ 〔ここで、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、水素原子、炭素数1～18の、シクロアルキル基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、グリシジル基、 $-(\text{Y})_a$ 、 $-(\text{Y}')_b-\text{O}$ 、 $-\text{R}^{\text{II}}$ 〔ここで、 $\text{Y}'$ 、 $\text{Y}'$ は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数1～6のアルキレン基を、 $\text{R}^{\text{II}}$ は水素原子、アルキル基又は $-\text{SiR}^{\text{II}}\text{R}^{\text{II}}\text{R}^{\text{II}}$ 〔ここで、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ は同一であるかあるいは互いに異なる、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルカノイルオキシ基又は水素原子を示す)、 $a$ は0又は1を、 $b$ は0～20の整数をそれぞれ示す)、又は炭素数1～20の、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、アルキルアミノアルキル基又はジアルキルアミノアルキル基又

はそれらのアンモニウム塩、シアノアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルキルホスホニウム基、ホスホアルキル基、又はグリシジルアルキル基をそれぞれ示し、さらに  $R^{14}$  及び  $R^{15}$  は互いに結合してそれらが結合する N とともに複素環を形成してもよい、 $-OCOR^{16}$  (ここで、 $R^{16}$  は前記と同じ意味を有する)、又は  $-Y^{17}- (O-Y^{17})_b - R^{18}$  (ここで、 $Y^{17}$ 、 $Y^{18}$  は同一であるかあるいは互いに異なる、炭素数 1~6 のアルキレン基を、 $R^{18}$  は水酸基又はアルコキシ基を、 $b$  は 0~20 の整数をそれぞれ示す) をそれぞれ示す] で表わされるビニル系モノマーを反応させることにより前記一般式 (I V) の化合物を製造する方法が挙げられる。

【0027】これらの方法に用いられる過酸化アシルとして好ましいのは、目的化合物に関しフッ素基の特徴の発現効率や溶媒溶解性等の取扱性、収率等から考慮すると、一般式中の  $R^f$  又は  $R^{f'}$  が  $-(CF_2)_p X$  のもののうち、 $p$  が 3~10 のパーフルオロアルキル基、すなわち  $-(CF_2)_3F$ 、 $-(CF_2)_4F$ 、 $-(CF_2)_5F$ 、 $-(CF_2)_6F$ 、 $-(CF_2)_7F$ 、 $-(CF_2)_8F$ 、 $-(CF_2)_9F$  又は  $-(CF_2)_p F$  や、 $-(CF_2)_q [OCF_2CF(CF_3)]_r - OC_2F_5$  のもののうち、 $q$  が 0、1、2、3、4 又は 5 のパーフルオロオキサアルキル基、すなわち所定数の酸素原子が介在するパーフルオロアルキル基や、パーフルオロシクロヘキシル基であるものがよい。

【0028】本発明方法に用いる一般式 (V I)、(V I I) 及び (X) でそれぞれ表わされる Z 置換ビニル系モノマー、Z' 置換ビニル系モノマー及び (メタ) アクリレート型ビニル系モノマーについては、遊離イソシアネート基を有するものも使用されるが、ポットライフを延長させたり、使用時に一液化し取扱性を向上させるために、前記イソシアネートブロック剤、好ましくはフェノール系、アルコール系、イミン系、オキシム系、ラクタム系、活性メチレン系の活性水素基含有化合物と反応させ、イソシアネート基がブロック化されたブロック化イソシアネート基含有ビニル系モノマーとして製造に供するのが好ましい。このブロック化イソシアネート基含有ビニル系モノマーとしては、加熱条件下や触媒存在下等においてイソシアネート基を生成することができる、イソシアネート基とイソシアネートブロック剤との反応により形成された少なくとも 1 個のブロック化イソシアネート基及びラジカル反応性ビニル結合を併せ持つものが好ましい。

【0029】上記の遊離イソシアネート基を有する各種ビニル系モノマー (以下イソシアネート基含有ビニル系モノマーという) の代表的な例を挙げると、イソシアネートエチル (メタ) アクリレート、イソシアネートプロピル (メタ) アクリレート、イソシアネートブチル (メタ) アクリレート、イソシアネートペンチル (メタ) アクリレート、イソシアネートヘキシル (メタ) アクリレ

ート、1-メチル-2-イソシアネートエチル (メタ) アクリレート、1,1-ジメチル-2-イソシアネートエチル (メタ) アクリレート等を挙げることができる。これらの内、イソシアネートエチルメタクリレート、イソシアネートプロピルメタクリレート、イソシアネートブチルメタクリレートが、取扱性や反応性の点から好ましく、中でもイソシアネートエチルメタクリレートがさらに生成物の収率面からみてより好ましい。

【0030】また、イソシアネート基含有ビニル系モノマーとして、水酸基含有ビニル系モノマーと二個以上のイソシアネート基をもつイソシアネート化合物を好ましくはほぼ等モル比で反応させて形成させた、ウレタン結合を介在させたものを使用することもできる。

【0031】この反応の際に用いられる水酸基含有ビニル系モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチルセルロース (メタ) アクリレート、N-2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミド、p-ヒドロキシフェニル (メタ) アクリルアミド等を挙げることができるが、溶剤溶解性、生成物の収率等の点から考慮すると、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等が好ましい。

【0032】これらの水酸基含有ビニル系モノマーと反応させる上記イソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トランス-1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、リジントリイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、ダイマー酸ジイソシアネート、イソプロピリデンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のモノマー、そのポリマーなどが挙げられ、またこれらの各種変性体や付加物、例えばウレタン変性体、アロファネート変性体、ビウレット変性体、カルボジイミド変性体、ウレトニミン変性体、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性体、アシル尿素変性体、トリメチロール

プロパン付加物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのイソシアネート化合物のうち、取扱性、耐候性等を考慮すると、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどのモノマー、そのポリマー、あるいはこれらの上記各種変性体や付加物が好ましい。

【0033】前記イソシアネート基含有ビニル系モノマーに対し場合により適用される前記イソシアネートブロック剤は、遊離のイソシアネート基に作用してその反応性を抑制しうるもの、例えばイソシアネート基と反応して遊離のイソシアネート基をなくするものなどであって、適当な条件下、例えば加熱条件下や触媒存在下で、イソシアネート基を生成させるなどしてイソシアネート基の反応性を還元させるものであれば特に限定されるものではなく、例えばフェノール系、アルコール系、活性メチレン系、メルカプタン系、アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸誘導体系、イミン系、オキシム系、亜硫酸塩系、ラクタム系などを挙げることができる。

【0034】フェノール系としてはフェノール、クレゾール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、チモール、p-ナフトール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノール、o-及びp-ヒドロキシ安息香酸メチル、o-及びp-ヒドロキシ安息香酸エチルなどが、アルコール系としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノールなどが、活性メチレン系としてはマロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジブチル、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジエチルなどが、メルカプタン系としてはブチルメルカプタン、チオフェノール、tert-デシルメルカプタンなどが、アミド系としてはアセトアニリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミドなどが、イミド系としてはコハク酸イミド、マレイン酸イミドなどが、アミン系としてはジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、ジイソプロピルアミン、アニリン、カルバゾールなどが、イミダゾール系としてはイミダゾール、2-エチルイミダゾールなどが、尿素系としては尿素、チオ尿素、エチレン尿素などが、カルバミン酸誘導体系としてはN-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドンなどが、イミン系とし

てエチレンイミン、1,2-ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、1,2,4-トリアゾールなどが、オキシム系としてはホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどが、亜硫酸塩系としては重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウムなどが、ラクタム系としてはε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、β-プロピオラクタムなどがそれぞれ挙げられる。これらのうち、取扱性、ブロック化イソシアネートの安定性、経済性等の点から考えると、フェノール系、アルコール系、イミン系、オキシム系、ラクタム系、活性メチレン系などが好ましく使用される。

【0035】これらのブロック剤によりブロック化されたイソシアネート化合物は、例えば適当な触媒の存在下、その活性水素基をイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応させるなどしてブロック剤をイソシアネート化合物に作用させ、さらに再沈殿法、カラムクロマトグラフィー法、透析法、蒸留法等の公知の精製方法により調製することが可能であるが、既製のブロック化イソシアネート基含有ビニル系モノマー製品をそのまま使用することも可能である。このような調製の際に用いられる触媒としては、例えば、オクチル酸スズ、オレイン酸スズ、シュウ酸スズ、ステアリン酸スズ、ナフテン酸スズ、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズメルカプチド、ジオクチルスズカルボキシレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジメルカプチド、ジブチルスズラウリルメルカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズマレエート、ジメチルスズジラウレート、ジメチルスズメルカプチド、ジメチルスズカルボキシレート、ジメチルスズマレエート、ジメチルスズクロリド、テトラ-n-ブチル-1,3-ジアセトキシジスタノキサン、テトラ-n-プロピル-1,3-ジアセトキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチル-1,3-ジラウリルオキシジスタノキサン、プロピオン酸フェニルスズ、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸リチウム、アセチルアセトン鉄(III)、2-エチルヘキサノン酸鉛、酢酸銅、酢酸鉛、オクチル酸鉛、ステアリン酸ビスマス、ステアリン酸鉛、オクチル酸鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸亜鉛等の有機金属触媒や、三塩化バナジウム、炭酸カルシウム、重炭酸ナトリウム、スズ酸ビスマス、スズ酸鉛などの無機塩触媒や、ジルコニウム、コバルト、鉛などの金属触媒や、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルセチルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレン

ジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ブタンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサジアミン、メチレン - ビス (ジメチルシクロヘキシルアミン)、3 - ジメチルアミノ - N, N - ジメチルプロピオンアミド、N, N, N', N' - テトラエチルメチレンジアミン、N, N, N', N', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N', N'' - ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N' - テトラ (3 - ジメチルアミノプロピル) メチレンジアミン、1, 4 - ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、N, N' - ジメチルピペラジン、N, N' - ジエチルピペラジン、N - メチル - N' - ジメチルアミノエチルピペラジン、N - (2 - ジメチルアミノエチル) モルホリン、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1, 8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] - 7 - ウンデセン及びそのフェノレート塩、カルボキシレート塩、オクチレート塩、3, 3 - ジアミノ - N - メチルジプロピルアミン、ビス (ジメチルアミノプロピル) アミン、モルホリン等のアミン触媒等から選ばれる。これらの触媒は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】また、上記のブロック化イソシアネート基含有ビニル系モノマー製品の例としては、カレンズMOI-BM (昭和電工社製) や、イソシアナトエチルメタクリレートブチルウレタン、イソシアナトエチルメタクリレートオクチルウレタン、イソシアナトエチルメタクリレートカプロラクタム付加物、イソシアナトエチルメタクリレートブチロラクタム付加物 (以上、4 点、米国モノマーポリマー社製) などが挙げられる。

【0037】本発明方法に用いる前記一般式 (V I I) の化合物は、ビニル基、そのアルキル置換体、そのハロゲン置換体などの  $\alpha$ ,  $\beta$  - エチレン性不飽和結合を有する基をもつものであって、通常ラジカル重合性であり、例えば以下のものが挙げられる。

【0038】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、2 - エチルヘキサン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、アジピン酸モノビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、サリチル酸ビニル、m - ヒドロキシ安息香酸ビニル、p - ヒドロキシ安息香酸ビニル、p - ジメチルアミノ安息香酸ビニル、p - メチル安息香酸ビニル、n - 吉草酸ビニル、イソ吉草酸ビニル、D, L - 2 - メチル酪酸ビニル、モノプロモ酢酸ビニル、2, 2 - ジメチル酪酸ビニル、2, 2 - ジメチルペンタン酸ビニル、2 - エチル - 2 - メチル酪酸ビニル、 $\alpha$  - ナフテン酸ビニル、 $\beta$  - ナフテン酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、モノクロロ安息香酸ビニル、パーサ

ティック酸ビニル、安息香酸ビニル、p - t - ブチル安息香酸ビニル、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 - t - ブチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸 - n - ブチル、(メタ) アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸エチルカルビトール、(メタ) アクリル酸プロピルカルビトール、(メタ) アクリル酸ブチルカルビトール、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - クロロプロピル (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンモノ (メタ) アクリレート、テトラメチロールエタンモノ (メタ) アクリレート、ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - (6 - ヒドロキシヘキサノイルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、2, 3 - エポキシプロピル (メタ) アクリレート、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ジクロロメチルビニルシラン、ジメチルクロロビニルシラン、ジメチルエトキシビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジアセトキシメチルビニルシラン、トリアセトキシビニルシラン、トリイソプロポキシビニルシラン、トリクロロビニルシラン、トリメチルビニルシラン、トリエチルビニルシラン、トリ - t - ブトキシビニルシラン、トリ (エトキシメトキシ) ビニルシラン、エトキシジエチルビニルシラン、(ビニルジメチルシリル) 酢酸メチル、ジエチルメチルビニルシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルジアセトキシメチルシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリアセトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメチルシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリ - t - ブトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルジエチルメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルジアセトキシメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリアセトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルトリ - t - ブ

トキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、3-アクリロイルオキシプロピルジエチルメチルシラン、N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメチルシラン、O-メタクリロイルオキシ(ポリエチレンオキシ)トリメチルシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、(2-アクリロイルオキシエトキシ)トリメチルシラン、N-3-(アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、アクリロイルオキシトリメチルシラン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、アクリロニトリル、臭化ビニル、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン塩酸塩、2-ビニルピリジン塩酸塩、1-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルピペリドン、5-エチル-2-ビニルピリジン塩酸塩、2-メチル-5-ビニルピリジン塩酸塩、2-イソプロペニルピリジン塩酸塩、アリルアルコール及びそのエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド付加物、アリルアミン塩酸塩、グリセリンモノアリルエーテル、アミノエチル(メタ)アクリレート、プロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、フェニルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミノメチルメタクリレート、N-ビニルエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アクリルアミン、2-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、N-アクリロイルトリリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、(メタ)アクリロイルモルホリン、アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン

酸、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、 $\alpha$ -メチロール(メタ)アクリルアミド、トリ-n-ブチル(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスホニウムクロリド、トリオクチル(4-ビニル)ホスホニウムクロリド、2-(メタ)アクリロイルエチルリン酸、N,N,N',N'-テトラキス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)エチレンジアミンアクリレート。

【0039】これらのビニル系モノマーの中ではイソシアネート基と反応する活性水素基を有しないものが好ましいが、このような活性水素基を有するものを用いる場合には、ブロック化イソシアネート基含有ビニル系モノマーを用いるとともに、両モノマーの使用モル比が10:1~1:10の範囲となるようにするのがよい。また、イソシアネートがブロック化されていない一般式(VI)の化合物を使用する場合には、一般式(VII)の化合物としてイソシアネート基と反応する活性水素基を含有するものは使用しないのがよい。

【0040】本発明方法において、前記一般式(V)で示される過酸化アシルと前記一般式(VI)の化合物

(以下化合物VIともいう)と前記一般式(VII)の化合物(以下化合物VIIともいう)とを反応させる場合、各反応成分の使用割合については、化合物VIと化合物VIIとの割合は任意としうが、化合物VIIが化合物VIに対しモル比で100を超えない範囲、中でも0~20の範囲とするのが好ましい。この比が100を超えると、化合物中に導入されるイソシアネート基の割合が小さくなり、基材、特にその表面への結合力や吸着性が低下すると考えられるからである。

【0041】また、化合物VI及び化合物VIIのモノマーの合計は過酸化アシルに対し(仕込み)モル比で0.1~5000、特に0.1~1000の範囲とするのが好ましい。この比が0.1未満では過酸化アシルの自己分解に起因する生成物が大量に発生するし、また5000を超えると、目的とするフルオロ飽和炭化水素基含有化合物の収率が著しく低下するので好ましくない。

【0042】また、この比を調整することにより、得られる生成物の分子量を調節することができる。例えばこの比を小さくして、過酸化アシルの使用量(仕込み量)を合計モノマーのそれに対し高くすると低分子量のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物を得ることができるし、またこの比を大きくして過酸化アシルの使用量(仕込み量)を合計モノマーのそれに対し低くすると高分子量のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物を得ることができる。

【0043】本発明方法における反応条件については、各種原料の種類や使用割合などにより変動するが、通常、常圧下、-20~150℃、好ましくは0~100

℃の範囲の反応温度が用いられる。この反応温度が-20℃未満では反応時間が長くなるし、また150℃を超えると反応時の圧力が高くなりすぎて反応系の制御が困難となるので好ましくない。また、反応時間は通常0.5~20時間の範囲で選ばれるが、実用的には1~10時間となるように条件設定するのが望ましい。

【0044】本発明方法によれば、このような反応条件下において、前記過酸化アシルと前記モノマーを反応させることにより、目的のフルオロ飽和炭化水素基含有化合物を直接一段階反応で得ることができるが、反応をより円滑に行うためにイソシアネート基と反応性を有する活性水素基を有しない有機溶媒を用いることが好ましい。

【0045】このような有機溶媒としてはハロゲン化脂肪族溶媒、ハロゲン化芳香族溶媒が特に好ましい。具体的には、塩化メチレン、クロロホルム、2-クロロ-1,2-ジブromo-1,1,2-トリフルオロエタン、1,2-ジブromoヘキサフルオロプロパン、1,2-ジブromoテトラフルオロエタン、1,1-ジフルオロテトラクロロエタン、1,2-ジフルオロテトラクロロエタン、フルオロトリクロロメタン、ヘプタフルオロ-2,3,3-トリクロロブタン、1,1,1,3-テトラクロロテトラフルオロプロパン、1,1,1-トリクロロペンタフルオロプロパン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン、1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパン、ベンゾトリフルオリド、ヘキサフルオロキシレン、ペンタフルオロベンゼン等を使用することができ、殊に工業的には1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン、1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパン、ベンゾトリフルオリド等の溶媒あるいはこれらの溶媒が任意の割合で混合された混合溶媒（例えば旭硝子社製、AK-225〔1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン：1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパン=1：1.35〕）が好適である。

【0046】前記溶媒を使用する場合、通常溶媒中の過酸化アシルの濃度が0.1~50重量%、中でも0.1~30重量%であるのが望ましい。

【0047】本発明方法において、イソシアネート基含有ビニル系モノマーのイソシアネート基がブロック化されていない場合、前記反応溶媒は脱水剤により、事前に脱水しておくことが望ましく、場合によっては脱水剤を反応溶液中に添加してもよい。この脱水剤としては、反応溶媒の脱水に慣用されているものであれば特に限定されるものではなく、例えば酸化アルミニウム、塩化カルシウム、酸化カルシウム、活性無水硫酸カルシウム、酸化マグネシウム、無水硫酸マグネシウム、モレキュラーシーブ、五酸化リン、無水炭酸カリウム、粒状水酸化カ

リウム、シリカゲル、粒状水酸化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム、塩化亜鉛、金属ナトリウム、ナトリウム合金、パラジウム合金、ベンソフェノン、水素化リチウムアルミニウムなどが挙げられるが、乾燥能力や取扱性を考慮すると、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、活性無水硫酸カルシウム、酸化マグネシウム、モレキュラーシーブ、五酸化リンなどが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上の組合せを同時あるいは順次に用いてもよい。

【0048】本発明方法により得られる前記一般式(I)で示されるフルオロ飽和炭化水素基含有化合物は、再沈殿法、カラムクロマトグラフィー法、透析法、蒸留法等で精製することができる。

【0049】また、このようにして得られた本発明化合物中に含まれるイソシアネート基がブロック化されていない場合、長期にわたる保存安定性を得るために、活性水素基を有しない有機溶媒（例えばジクロロメタン、クロロベンゼン、酢酸セロソルブ、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル等）中に溶解または分散させて保管してもよい。また、その際、脱水剤を共存させればなお好ましい。この脱水剤としては、オルトギ酸トリアルキル系脱水剤（例えばオルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリプロピル、オルトギ酸トリブチル等）、オルト酢酸トリアルキル系脱水剤（例えばオルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリプロピル、オルト酢酸トリブチル等）、オルトホウ酸トリアルキル系脱水剤（例えばオルトホウ酸トリメチル、オルトホウ酸トリエチル、オルトホウ酸トリプロピル、オルトホウ酸トリブチル等）、オルトケイ酸テトラアルキル系脱水剤（例えばオルトケイ酸テトラメチル、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラプロピル、オルトケイ酸テトラブチル等）、オルトケイ酸テトラアルキルオリゴマー、アルコキシドシラン系脱水剤（例えばメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等）、アルコキシドシランの部分加水分解物及び脱水縮合物などが挙げられる。製品としてはAdditive TI（バイエル社製）等が用いられる。

【0050】本発明化合物はフルオロ飽和炭化水素基が直接炭素-炭素結合にて導入されているため、長期間にわたりフッ素基に起因した性質を維持することができる耐候性に優れた化合物である。従って、撥水撥油性、低表面張力性、低屈折性、低反射性、耐熱性、耐寒性、耐油性、電気絶縁性、防曇性、防汚性、耐薬品性、両親媒性等の特色を有する新規な化合物として使用が可能である。

【0051】本発明化合物を使用するに当たっては、通常、単独であるいは他の改質材料と混合して適当な溶媒に溶解し、これを改質したい材料すなわち目的とする基

材に施すか、あるいは、本発明化合物を単独で又は他の改質材料とともに、改質したい材料すなわち目的とする基材自体と事前に混合しておき、次いで加熱により昇温させて、イソシアネート基の、目的とする基材との結合反応例えば基材表面への結合反応などを行わせればよい。結合基がイソシアネート基であるため、目的とする基材、特にその表面にはイソシアネート基と反応し得る活性水素基が存在、あるいは残留している必要がある。もし、基材、特にその表面にこれらの活性水素基が存在しない場合は、それらの基材に対し親和性ないし吸着性があり、かつ活性水素基が含まれる材料と併用すればよい。また、スパッタ処理、CVD処理やプラズマ処理等の活性水素基導入操作によって、活性水素基が存在しない基材表面に、ヒドロキシル基やアミノ基等を導入してから、本発明化合物を反応させればよい。

【0052】本発明化合物を使用して基材の改質を実施するに当り、イソシアネート基の関与する反応において通常用いられている触媒を添加すれば反応は低温でかつ迅速に進行しうる。このような触媒としては、有機スズ系触媒（例えばジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレート等）等の有機金属触媒やアミン系触媒等が好ましく用いられる。

【0053】さらにイソシアネートがブロック化された本発明化合物を使用すれば、エタノール等の人体への悪影響が少ない低級アルコールと併用することが可能となり、これらの溶媒を溶解剤として用いることができる。

【0054】本発明化合物は、有機材料や無機材料に対する表面処理剤として用いられ、長期間にわたり目的とする基材表面に撥水撥油性、汚れ防止性、耐候性、耐久性、絶縁性、耐薬品性、潤滑性等の表面処理効果を付与することができる。

【0055】例えば、ガラスに対しては、本発明化合物における結合基としてのイソシアネート基がガラス表面のシラノール基と反応し、強固な結合を生じるので、ガラス表面に前記表面処理効果を持続させることができる。この際に、スパッタ処理、CVD処理やプラズマ処理等の活性水素基導入操作や、重クロム酸処理、アルカリ処理、酸処理等のシラノール基形成処理などの事前処理によって、導入される本発明化合物の量を増大させることができる。このようにして処理されたガラスは、フルオロアルキル基などのフルオロ飽和炭化水素基に基づく撥水撥油性はもとより、低屈折性や低反射性などの表面特性を有するため、従来のシリコンドープ等による表面処理ガラスに代わり、ガラス製汎用製品はもとより、ガラス製光ファイバーのクラッド材料や、パソコンモニターやテレビ用ブラウン管用防眩処理ガラス等の特殊用途にも使用が可能となる。

【0056】また、本発明化合物は、塗料添加剤として使用することも可能である。この場合、塗料にはアルキッドメラミン樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルメ

ラミン樹脂や一液型及び二液型ウレタン樹脂等の活性水素基含有樹脂が配合され、このような樹脂への本発明化合物のイソシアネート基結合反応により強固な結合を生じるとともに、本発明化合物におけるフルオロアルキル基などのフルオロ飽和炭化水素基の親油性により効率良く表面配向するため、少量の添加で長期間にわたり効果を発揮する。また、本発明化合物はフルオロアルキル基などのフルオロ飽和炭化水素基を有しているため、フッ素基含有塗料に対しても相溶性良く混和することが可能である。

【0057】本発明化合物は、塗料添加剤に用いるに当って、必ずしも塗工時に塗料と同時に使用する必要はない。既に塗装された表面に適当な有機溶媒に溶解した本発明化合物を均一に塗布したのち、適当な反応温度まで昇温させて反応させるかあるいは反応触媒下で常温ないし150℃程度の比較的低温で反応させれば、基材表面に均一かつ透明な所定機能性膜を形成させることが可能となる。

【0058】また、本発明化合物は、有機顔料、樹脂微粒子、無機顔料、金属微粉等の機能性微粒子に対しても効率よく表面配向し且つ基材に対して強固な化学結合で固着されるため、これらの機能性微粒子に長期間にわたって耐熱性、耐候性、耐久性を与えることができる。本発明化合物により表面が修飾された機能性微粒子（例えばシリカゾル等）は、フッ素基特有の潤滑性を帯びるため、耐熱性、耐候性、耐久性に富んだグリースの原料とすることが可能である。本発明化合物により表面改質が施された有機顔料は耐熱性、耐候性、耐久性に優れるため、カラー印刷用インクやプラズマディスプレイや液晶画面用のカラーフィルターへの応用が可能である。また、本発明化合物により表面にフルオロアルキル基などのフルオロ飽和炭化水素基が導入された有機顔料や無機顔料は、フッ素基に対する相溶性が向上しているため、フッ素樹脂に良好に分散させることが可能である。本発明化合物により表面改質が施されたシリカゲルは、表面にフルオロアルキル基などのフルオロ飽和炭化水素基が導入されるため、新規なカラムクロマトグラフィー用材料とすることが可能である。

【0059】また、本発明化合物は樹脂添加剤として使用することも可能であり、この場合は塗料添加剤としての応用例と同様、フッ素基特有の親油性により効率よく表面配向が生じるため、少量の添加でも有効である。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を問わず活性水素基を含む材料と混和したのち、成形したり、また樹脂成形体表面に導入したりすればよい。この際、前記活性水素基導入処理を施せば、処理される樹脂の種類を格別選ばなくてもよい。

【0060】このように、本発明化合物は汎用の樹脂製品に用いられる他に、医療用材料（例えば人工血管や人工心臓等の人工臓器の樹脂材料（その添加剤や表面処理

剤として抗血栓性付与等に有用)、眼内レンズ(その汚  
れ防止等に有用)など)、気-気、気-液あるいは液-  
液等の分離膜(例えば透析膜やメンブランフィルター等  
の分子ふるい膜や眼内レンズ(その酸素透過機能付与に  
有用)、パソコン等の磁気ディスク(表面の潤滑保護に  
有用)、光ディスクやプラスチック光ファイバー(樹脂  
材料の表面保護に有用)、エレクトロニクス基盤製造用  
感光性樹脂(その添加剤として有用)など広範囲の分野  
に使用することができる。

【0061】また、本発明化合物はエポキシ樹脂やシリ  
コン樹脂等と混和し加熱硬化させることにより、エレ  
クトロニクス用コンデンサ等の封止剤や耐水性のシーリ  
ング剤へ調製でき、フルオロアルキル基などのフルオロ  
飽和炭化水素基による低屈折性や低反射性を生かして、  
プラスチック製光ディスクについて、その読み取りレン  
ズの読み取り精度を高めたり、その読み取りレーザーの  
乱反射に起因するノイズを防止したりするための添加剤  
として使用することができる。

【0062】また、本発明化合物は、構成成分がタンバ  
ク質である絹やセルロースである綿や麻などの天然繊維  
や、ウレタン繊維、アクリル繊維などの合成繊維の表面  
処理剤として使用することが可能である。この場合、本  
発明化合物により形成された改質表面は非常に薄膜であ  
るため、高分子バインダーを必要とする従来の繊維処理  
剤と異なり、繊維自体の風合いを変えることなく、表面  
を改質することができる。このように、本発明化合物を  
繊維処理剤として使用する場合には、前記一般式(VI  
I)で示されるビニル系モノマーに親水性官能基含有ビ  
ニル系モノマーを使用すれば、繊維に対して高い撥油性  
を付与すると共に、親水性条件下では繊維表面に親水  
性が付与されるので、付着した汚れを洗濯などで落とし  
やすくする所謂ソイルリリース性を付与するとともに、  
繊維に対して帯電防止機能も付与することが可能であ  
る。

【0063】さらに、前記一般式(VII)で示される  
ビニル系モノマーに親水性官能基含有ビニル系モノマー  
を用いて得られる本発明化合物は、有機溶媒にも水系溶  
媒にも相溶性をもつ両親媒性を有する表面処理剤として  
使用することができるし、また、該化合物中のイソシア  
ネート基を特定の基材表面に結合処理することで気-  
気、気-液あるいは液-液等の分離膜(例えば水系有機  
溶媒が混入した排水の処理用等)に調製されるなどの応  
用も可能となる。

【0064】本発明化合物は同様に、紙に対しても表面  
改質を施すことができる。本発明化合物により表面が改  
質された紙は、耐候性、耐久性、耐水性、にじみ防止性  
などに優れている。

【0065】また、本発明化合物はイソシアネート基の  
アミノ基に対する反応性の高さを利用して、抗体の処理  
剤とすることが可能である。本発明化合物により修飾さ

れた抗体は抗癌剤等のミサイル療法剤としての応用が可  
能である。

【0066】また、本発明化合物をワックス等の添加剤  
として使用すれば、強固な結合性をもつ、自動車等のワ  
ックスを調製することができる。

【0067】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明  
するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるも  
のではない。なお、分析方法としてIRスペクトルは島  
津製作所製FTIR-8200PC型を使用し、NMR  
-スペクトルはバリアン社製、Unityplus50  
0(500MHz)を使用した。分子量測定には、島津  
製作所製高速液体クロマトグラフィーLC-6AD(示  
差屈折率検出器:同RID-6A、カラム:SHODE  
X製GPC KF-802.5)を用いて標準プルラン  
の校正曲線により化合物の分子量を測定した。また、接  
触角測定には、協和界面科学製自動接触角計CA-Z型  
を、表面張力測定には協和界面科学製表面張力計CBV  
P-A3型を使用した。

【0068】(合成例1)

ブロック化イソシアネート基を含有するモノマーの調製  
(1)

攪拌器、冷却器、温度制御装置を備えた500mlの反  
応器にイソシアネートエチルメタクリレート(昭和電工  
製、商品名「カレンズMOI」)155部、ジブチルス  
ズジラウレート(共同薬品製、商品名「KS-126  
0」)0.2部及びハイドロキノンモノメチルエーテル  
(東京化成製、試薬1級)0.05部を仕込み、これに  
 $\epsilon$ -カプロラクタム(東京化成製、試薬特級)113部  
を滴下し、滴下終了後、攪拌下温度を80℃に昇温さ  
せ、温度を80℃に保持したまま2時間攪拌反応させ  
た。反応生成物についてその一部を採り赤外分光光度計  
で測定した結果、-NCOの吸収が消失したことを確認  
した。こうして得られたブロック化イソシアネートエチ  
ルメタクリレートを合成物1と称する。

【0069】(合成例2)

ブロック化イソシアネート基を含有するモノマーの調製  
(2)

$\epsilon$ -カプロラクタムの代わりにm-クレゾール108部  
(東京化成製、試薬1級)を使用した以外は、合成例1  
と同様に反応させ、反応生成物について-NCOの吸収  
が消失したことを確認した。こうして得られたブロック  
化イソシアネートエチルメタクリレートを合成物2と称  
する。

【0070】(合成例3)

ブロック化イソシアネート基を含有するモノマーの調製  
(3)

$\epsilon$ -カプロラクタムの代わりにマロン酸ジエチル(東京  
化成製、試薬1級)160部を使用した以外は、合成例  
1と同様に反応させ、反応生成物について-NCOの吸



収が消失したことを確認した。こうして得られたブロック化イソシアネートエチルメタクリレートを合成物3と称する。

【0071】(合成例4)

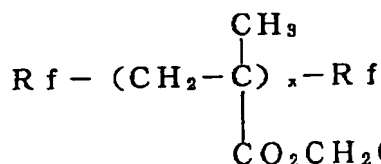
水酸基含有ビニル系モノマーとイソシアネート1:1付加物の調製

合成例1と同様の反応器に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(三菱レイヨン製)130部、ジブチルスズジラウレート(共同薬品製、商品名「KS-126

0」)0.05部、ハイドロキノンモノメチルエーテル(東京化成製、試薬1級)0.05部を仕込み、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(東京化成製、試薬1級)200部を滴下し、滴下終了後、撹拌下温度を80℃に昇温させ、2時間撹拌反応させたのち、過剰量の1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを留去して2-ヒドロキシエチルメタクリレートと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの1:1付加物(以下合成物4と称する)を得た。

【0072】(合成例5)

ブロック化イソシアネート基を有するモノマーの調製(4)



(但し、Rf=C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)で示されるフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物1と称する)2.92gが得られた。

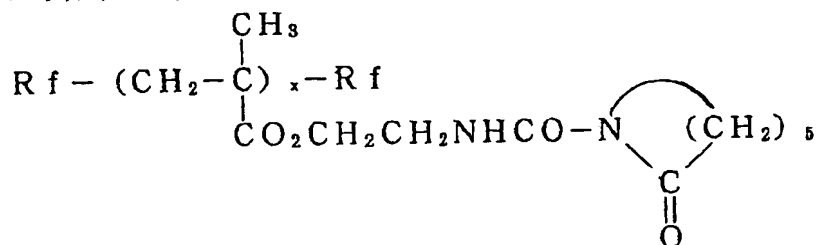
【0074】実施例2

過酸化ジ(パーフルオロブチリル)4.36mmolに代えて、過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)3.34mmol(2.20g)を使用し、イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物の量を10.0mmol

(2.42g)に変えた以外は、実施例1と同様にして反応させ、式(J)(但し、Rf=CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)のフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物2と称する)4.23gを得た。

【0075】実施例3

過酸化ジ(パーフルオロブチリル)4.36mmolに代えて、過酸化ジ(パーフルオロ-2,5-ジメチル-3,6-

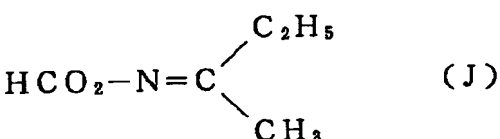


\* イソシアネートエチルメタクリレートの代わりに合成例4で得られた合成物4を149部使用し、ε-カプロラクタムに代えてt-ブタノール37部(東京化成製、試薬1級)を用いた以外は合成例1と同様にして反応させ、反応生成物について-NCOの吸収が消失したことを確認した。こうして得られた合成物4のブロック化物を合成物5と称する。

【0073】実施例1

撹拌器、冷却器、温度制御装置を備えた300mlの反応器中、イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物(昭和電工製、商品名「カレンズMOI-BM」)13.1mmol(3.17g)に、過酸化ジ(パーフルオロブチリル)4.36mmol(1.86g)を旭硝子社製AK-225[1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン:1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパン=1:1.35]に溶解した溶液100gを加え、窒素気流下45℃で5時間反応させた。こうして得られた高粘度の淡黄色透明糊状生成物を乾燥させ、次いで、メタノール-水系による再沈殿で精製したところ、式

【化9】



※-ジオキサノナノイル)1.37mmol(1.36g)を使用し、イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物の量を4.12mmol(1.00g)に変えた以外は、実施例1と同様に反応させ、式(J)(但し、Rf=CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)のフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物3と称する)2.10gを得た。

【0076】実施例4

過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)の量を4.00mmol(2.63g)に変え、イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物を合成物1[10.0mmol(2.68g)]に変えた以外は、実施例2と同様に反応させ、式

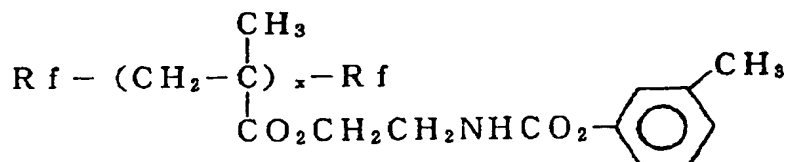
【化10】

31

(但し、 $Rf = CF(CF_3)OC_3F_7$ )で示されるフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物4と称する)  
4. 12gを得た。

【0077】実施例5

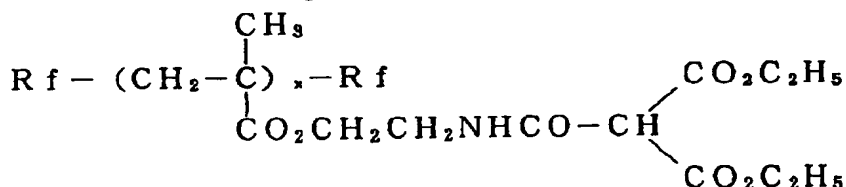
過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)の量を3.50mmol(2.30g)に変\*



(但し、 $Rf = CF(CF_3)OC_3F_7$ )で示されるフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物5と称する)  
4. 40gを得た。

【0078】実施例6

過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)の量を4.00mmol(2.63g)に変※



(但し、 $Rf = CF(CF_3)OC_3F_7$ )で示されるフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物6と称する)  
4. 50gを得た。

【0079】実施例7

過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)の量を3.03mmol(2.00g)に変★30



(但し、 $Rf = CF(CF_3)OC_3F_7$ )で示されるフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物7と称する)  
4. 40gを得た。

【0080】実施例8

攪拌器、冷却器、温度制御装置を備えた300mlの反応器中、イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物(昭和電工製、商品名「カレンズMOI-BM」)30.0mmol(7.26g)及びジメチルアクリルアミド(興人社製、商品名「DMAA」)30.0mmol(2.97g)の混合☆

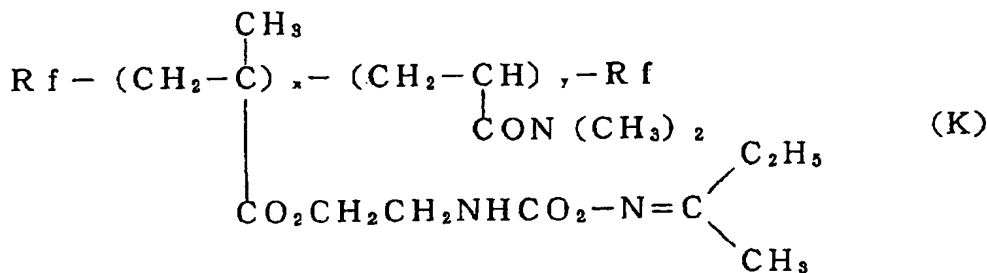
32

\*え、イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物を合成物2[10.0mmol(2.63g)]に変えた以外は、実施例2と同様に反応させ、式【化11】

※え、イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物を合成物3[10.0mmol(3.15g)]に変えた以外は、実施例2と同様に反応させ、式【化12】

★え、イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物を合成物5[10.0mmol(3.72g)]に変えた以外は、実施例2と同様に反応させ、式【化13】

☆物に、過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)10.0mmol(6.58g)を旭硝子社製AK-225[1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパン:1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパン=1:1.35]に溶解した溶液100gを加え、窒素気流下45℃、5時間反応させた。こうして得られた高粘度の淡黄色透明糊状生成物を乾燥させ、次いでメタノールに溶解させ、ヘキサンによる再沈殿で精製したところ、式【化14】



(但し、 $\text{Rf} = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$ )で示されるフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物8と称する) 13.89gを得た。

#### 【0081】実施例9

イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物の量を5mmol(1.21g)に、ジメチルアクリルアミドの量を50mmol(4.95g)に、過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)の量を5mmol(3.29g)にそれぞれ変えた以外は、実施例8と同様に反応させ、式(K)(但し、 $\text{Rf} = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$ )のフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物9と称する) 7.83gを得た。

#### 【0082】実施例10

イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物の量を2.50mmol(0.61g)に、ジメチルアクリルアミドの量を25mmol(2.48g)に、過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)10mmolを過酸化ジ(パーフルオロ-2,5-ジメチル-3,6-ジオキサノナノイル)2.5mmol(2.48g)にそれぞれ変えた以外は、実施例8と同様に反応させ、式(K)(但し、 $\text{Rf} = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$ )のフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物10と称する) 3.61gを得た。

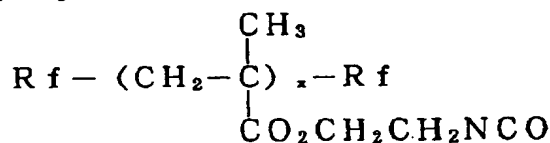
#### 【0083】実施例11

イソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物の量を5mmol(1.21g)に、ジメチルアクリルアミドの量を5mmol(0.50g)に、過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)10mmolを過酸化ジ(パーフルオロ-2,5,8-トリメチル-3,6,9-トリオキサデカノイル)2.5mmol(3.30g)にそれぞれ変えた以外は、実施例8と同様に反応させ、式(K)(但し、 $\text{Rf} = \text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$ )のフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物11と称する) 3.36gを得た。

\*

#### \* 【0084】実施例12

10 攪拌器、冷却器、温度制御装置を備えた300mlの反応器中、イソシアネートエチルメタクリレート(昭和電工社製、商品名「カレンズMOI」)20.0mmol(3.10g)に、過酸化ジ(パーフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル)6.07mmol(4.00g)を、予めモレキュラーシーブで乾燥させた、AK-225(旭硝子社製、1,1,1,2,2-ペンタフルオロ-3,3-ジクロロプロパンと1,1,2,2,3-ペンタフルオロ-1,3-ジクロロプロパンのモル比1:1.35の混合溶媒)に溶解した溶液100gを加え、窒素気流下45℃で5時間反応させたのち、溶媒を留去して得られた高粘度の淡黄色透明糊状生成物を、モレキュラーシーブで乾燥させたヘキサンにより再沈殿させたところ、式【化15】

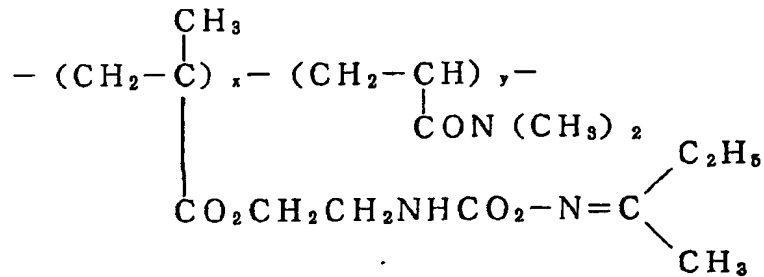


(式中のRfは $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$ である)で示されるフルオロアルキル基含有化合物(以下化合物12という) 1.84gが得られた。

#### 【0085】比較例1

攪拌器、冷却器、温度制御装置を備えた300mlの反応器にイソシアネートエチルメタクリレート-メチルエチルケトンオキシム付加物10.0mmol(2.42g)及びジメチルアクリルアミド100mmol(9.9g)を旭硝子社製AK-225(100g)に溶解した溶液を加え、85℃まで攪拌しながら昇温させた。次いで、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(東京化成製、試薬1級)3mmol(0.50g)をAK-225(20g)に溶解し、窒素気流下2時間かけて滴下したのち、95℃まで昇温し6時間反応させたのち、溶媒を留去しメタノール-ヘキサン系による再沈殿で精製し、式【化16】

【化16】



で示される淡黄色高粘度化合物（以下比較化合物1と称する）3.8gを得た。

【0086】実施例1～12及び比較例1により得られた、化合物1～12及び比較化合物1について、収率、数平均分子量、共重合比を次のようにして求めた。その結果を表1に示す。

収率：原料の仕込み量から算出。

数平均分子量：溶媒にテトラヒドロフランを用い、前記装置によるゲルろ過法により測定。

\* 共重合比：溶媒に重クロロホルムを用い、前記装置による<sup>1</sup>H-NMRにより算出。

なお、表中(RfCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>は各種過酸化アシルを、I-Mは各種イソシアネート基含有ビニル系モノマーを、DMAAはジメチルアクリルアミドをそれぞれ示す。また、共重合比は、各化合物中の各モノマー構成単位の割合を百分率で示したものである。

【0087】

\* 【表1】

化合物No.	(RfCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mmol)	BI-M (mmol)	DMAA (mmol)	収率 (%)	数平均分子量	共重合比 (x:y)
化合物1	4.36	13.1	—	63	1280	—
化合物2	3.34	10.0	—	98	2070	—
化合物3	1.37	4.12	—	94	1450	—
化合物4	4.00	10.0	—	83	1780	—
化合物5	3.50	10.0	—	95	1510	—
化合物6	4.00	10.0	—	83	1960	—
化合物7	3.03	10.0	—	81	1660	—
化合物8	10.0	30.0	30.0	87	1330	56:44
化合物9	5.00	5.00	50.0	87	1150	7:93
化合物10	2.50	2.50	25.0	68	1640	7:93
化合物11	2.50	5.00	5.00	70	2040	10:90
化合物12	6.07	20.0	—	28	1850	—
比較化合物1	—	10.0	100.0	—	2200	—

【0088】また、化合物1～12について、FT-IRデータ及びNMRデータを測定した。これらの結果を表2に示す。ここで、FT-IRは前記装置を用いてKBr法で測定した。NMRは前記装置を用い、溶媒に<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMR共に重クロロホルムを用いて測定した。なお、<sup>19</sup>F-NMRにおいては、外部対照サ※

※インプルとしてトリフルオロ酢酸を用いた。FT-IRの測定数値単位はcm<sup>-1</sup>、NMRの測定数値単位(δ)はppmである。

【0089】

【表2】

化合物No.	測定データ
化合物 1	FT-IR ; 1345(CF <sub>3</sub> ), 1252(CF <sub>2</sub> ), 1663(C=O), 1742(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.10(CH <sub>2</sub> ), 3.42(CH <sub>2</sub> ), 0.67~6.08(CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -5.74(6F), -43.33(4F), -52.39(4F)
化合物 2	FT-IR ; 1325(CF <sub>3</sub> ), 1220(CF <sub>2</sub> ), 1650(C=O), 1730(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.13(CH <sub>2</sub> ), 3.45(CH <sub>2</sub> ), 0.63~6.18(CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -4.81~-7.40(16F), -54.9(6F)
化合物 3	FT-IR ; 1320(CF <sub>3</sub> ), 1215(CF <sub>2</sub> ), 1640(C=O), 1730(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.86(CH <sub>2</sub> ), 3.97(CH <sub>2</sub> ), 0.61~6.11(CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -6.18~-9.63(26F), -56.5(6F), -71.6(2F)
化合物 4	FT-IR ; 1320(CF <sub>3</sub> ), 1240(CF <sub>2</sub> ), 1635(C=O), 1710(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.25(CH <sub>2</sub> ), 3.65(CH <sub>2</sub> ), 0.65~6.00(CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -5.21~-7.71(16F), -54.10(6F)
化合物 5	FT-IR ; 1330(CF <sub>3</sub> ), 1240(CF <sub>2</sub> ), 1660(C=O), 1750(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.25(CH <sub>2</sub> ), 3.55(CH <sub>2</sub> ), 0.63~6.00(CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -5.01~-7.60(16F), -54.98(6F)
化合物 6	FT-IR ; 1338(CF <sub>3</sub> ), 1242(CF <sub>2</sub> ), 1670(C=O), 1721(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 3.89(CH <sub>2</sub> ), 2.99(CH <sub>2</sub> ), 0.58~6.81(CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -4.91~-7.52(16F), -55.1(6F)
化合物 7	FT-IR ; 1330(CF <sub>3</sub> ), 1235(CF <sub>2</sub> ), 1645(C=O), 1745(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.15(CH <sub>2</sub> ), 3.40(CH <sub>2</sub> ), 0.59~6.20(CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -5.40~-7.52(16F), -54.13(6F)
化合物 8	FT-IR ; 1350(CF <sub>3</sub> ), 1230(CF <sub>2</sub> ), 1660(C=O), 1730(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.14(CH <sub>2</sub> ), 3.52(CH <sub>2</sub> ), 0.80~3.27(CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -4.78~-7.37(16F), -54.2(6F)
化合物 9	FT-IR ; 1350(CF <sub>3</sub> ), 1225(CF <sub>2</sub> ), 1655(C=O), 1725(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.20(CH <sub>2</sub> ), 3.58(CH <sub>2</sub> ), 0.80~3.31(CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -4.75~-7.29(16F), -53.3(6F)
化合物 10	FT-IR ; 1336(CF <sub>3</sub> ), 1254(CF <sub>2</sub> ), 1638(C=O), 1733(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.19(CH <sub>2</sub> ), 3.61(CH <sub>2</sub> ), 0.79~3.45(CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -6.10~-9.78(26F), -57.0(6F), -70.9(2F)
化合物 11	FT-IR ; 1332(CF <sub>3</sub> ), 1210(CF <sub>2</sub> ), 1637(C=O), 1740(-N=C-) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.11(CH <sub>2</sub> ), 3.50(CH <sub>2</sub> ), 0.85~3.29(CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -4.10~-8.31(36F), -57.21(6F), -71.09(4F)
化合物 12	FT-IR ; 1310(CF <sub>3</sub> ), 1221(CF <sub>2</sub> ), 2265(-N=C=O) <sup>1</sup> H-NMR ; 4.00(CH <sub>2</sub> ), 3.11(CH <sub>2</sub> ), 0.57~5.91(CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ) <sup>19</sup> F-NMR ; -4.59~-7.16(16F), -51.8(6F)

【0090】さらに、化合物1~12及び比較化合物1について、以下のとおり種々の物性を調べた。

【0091】(1) 溶媒溶解性

各種溶媒に対する溶解性を調べ、次の基準で評価した。  
その結果を表3に示す。

\* ○ : 溶解する。

△ : 溶解するものの、白濁する。

× : 溶解しない。

【0092】

【表3】

\*

化合物No.	溶 媒											
	水	MeOH	EtOH	THF	CHCl <sub>3</sub>	ベンゼン	AcOEt	AK-225	DMSO	DMF	ヘキサン	アセトン
化合物1	×	○	○	○	○	△	△	△	○	○	○	○
化合物2	×	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○
化合物3	×	○	○	○	○	×	△	△	○	○	△	○
化合物4	×	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○
化合物5	×	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○
化合物6	×	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○
化合物7	×	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○
化合物8	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
化合物9	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
化合物10	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
化合物11	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
化合物12	-	-	-	○	○	△	○	○	△	○	△	○
比較化合物1	△	△	○	△	○	△	○	○	○	○	×	△

【0093】表3より、本発明化合物は、幅広い溶媒に溶解することが分かった。

【0094】(2) 表面張力特性

実施例2、3、9～11、比較例1で得られた、化合物2、3、9、10及び11、及び比較化合物1について \*

\* て、種々の濃度でm-キシレンに溶解し、25℃における表面張力を前記装置を用いウィルヘルミー法により測定した。その結果を表4に示す。

【0095】

【表4】

化合物溶解濃度 (g/リットル)	表面張力 (dyne/cm)					
	化合物2	化合物3	化合物9	化合物10	化合物11	比較化合物1
0.01	28	28	29	28	27	28
0.05	28	27	28	26	25	29
0.10	26	26	28	25	24	28
0.50	25	20	26	20	16	—
1.00	22	17	23	16	14	—
5.00	22	15	22	16	12	—

【0096】なお、表中、—は験体が溶解しなかったことを示す。表4より、本発明化合物は、m-キシレンの表面張力を効率よく低下させ、しかもその効果はRf基の鎖長に比例していることが分かった。

【0097】(3) 樹脂表面の改質特性

実施例1～3及び9～11、及び比較例1で得られた、化合物1、2、3、9、10及び11、及び比較化合物1を試料に用い、各試料2.5重量%、AK-225 3.0重量%、ジブチルスズジラウリン酸0.05重量%及びイソプロピルアルコール残部からなる処方の表面処理剤を調製した。この表面処理剤を用い、日本テストパネル製、メタクリル樹脂標準板(サイズ: 25×50×2mm)、ポリエチレンテレフタレート樹脂標準板(前記樹脂と同サイズ)及びポリカーボネート樹脂標準板(前記樹脂と同サイズ)について、次の手順で処理し、精製水及びドデカンに対する静止接触角を、前記装置を用いて測定した。その結果を前記樹脂標準板の順に

表5～表7に示す。

【0098】(樹脂表面処理操作)

①各樹脂標準板を、ポリオキシエチレンフェニルエーテル(ライオン製、商品名「リポノックスNCJ」) 5重量%精製水溶液で、2時間超音波洗浄し、次いで精製水で1時間超音波洗浄する。

②各樹脂標準板を85℃で1時間乾燥させたのち、その表面を室温でメタノール及びヘキサンを用いて洗浄、脱脂する。

③このように前処理された各樹脂標準板を、前記処方の表面処理剤に30分間浸漬したのち、130℃で15分間反応させる。

④反応終了後の各樹脂標準板を、エタノールでの2時間のソックスレー抽出に付すことにより、余分な化合物を除去する。

【0099】

【表5】

化合物No.	水に対する接触角(°)		ドデカンに対する接触角(°)
	滴下直後	滴下10分後	
化合物1	60	58	22
化合物2	75	75	28
化合物3	82	81	33
化合物9	80	25	25
化合物10	89	42	33
化合物11	85	43	35
比較化合物1	54	53	5
無処理	62	62	3

【0100】

【表6】

化合物No.	水に対する接触角(°)		ドデカンに対する接触角(°)
	滴下直後	滴下10分後	
化合物1	85	85	31
化合物2	88	86	35
化合物3	86	86	31
化合物9	90	40	28
化合物10	95	52	32
化合物11	81	53	33
比較化合物1	45	45	7
無処理	77	77	0

【0101】

【表7】

化合物No.	水に対する接触角(°)		ドデカンに対する接触角(°)
	滴下直後	滴下10分後	
化合物1	83	83	15
化合物2	85	85	15
化合物3	90	89	18
化合物9	88	75	17
化合物10	78	61	18
化合物11	89	70	21
比較化合物1	75	70	8
無処理	83	83	0

【0102】これら表5～表7より、各種樹脂は、その表面処理剤として化合物1～3を用いた場合には、表面にフルオロアルキル基などのRf基が導入され、撥水撥油性を示すし、また化合物9～11を用いた場合には、樹脂表面が精製水滴下後の時間経過によって親水性へと移行する、いわゆるフリップフロップ現象が観察された。また、ドデカンに対し、撥油性も示した。これにより、樹脂表面の優れた汚れ防止性のみならず、良好な防曇性も期待しうる。

【0103】(4) 塗料改質特性

化合物1～12及び比較化合物1を試料に用い、各試料20.0重量%、ジブチルスズジラウリン酸5.0重量

%、酢酸エチル40.0重量%及びn-ブタノール残部(化合物12以外のものを試料とした場合)又はキシレン残部(化合物12を試料とした場合)からなる処方の塗料添加剤を調製した。この塗料添加剤を、各化合物試料の割合が樹脂成分に対し2重量%となるように、熱硬化性アクリル樹脂系塗料(関西ペイント社製、商品名「マジクロン1026クリヤー」)に添加した。このようにして調製された塗料を、冷間圧延鋼板(日本テストパネル製、サイズ:70×150×0.8mm)に、バーコーターで100μmの厚さに塗布し、150℃のオーブン中で30分間加熱硬化させた。なお、無処理区には熱硬化性アクリル樹脂塗料のみを上記と同様に塗布し

た。このようにして作成した塗装板に対し、水及びn - \* 【0104】  
ドデカンの静止接触角を、前記装置を用いて測定した。【表8】  
その結果を表8に示す。 \*

化合物No.	水に対する接触角(°)		ドデカンに対する 接触角(°)
	滴下直後	滴下10分後	
化合物1	89	89	22
化合物2	93	94	27
化合物3	98	98	31
化合物4	90	87	21
化合物5	88	86	20
化合物6	94	94	29
化合物7	84	84	12
化合物8	83	60	24
化合物9	83	66	25
化合物10	86	67	33
化合物11	81	71	29
化合物12	99	100	34
比較化合物1	83	79	7
無添加塗料	83	83	6

【0105】表8より、本発明化合物を含有する塗料添加剤を配合した所定塗料で塗装された鋼板表面は、撥水撥油性を有することが分かった。さらに、化合物8、9、10、11を含有する塗料添加剤を配合した所定塗料で塗装された鋼板表面は、水存在下において塗装表面の疎水性が弱められる現象が認められ、それにより表面の汚れ防止性が期待される。

#### 【0106】(5) ガラス表面の改質特性

化合物1、2、3、9、10、11、12及び比較化合物1を試料に用い、化合物12を試料とした場合は試料5重量%及びクロロホルム95重量%からなり、またその他の化合物を試料とした場合は各試料5重量%、エタノール55重量%及びイソプロピルアルコール残部からなる処方のガラス表面処理剤を調製した。このガラス表面処理剤を用い、ガラス(桑田ガラス製、ソーダガラス、サイズ:10×30×2mm)を次の手順で処理し、得られた表面処理ガラスの精製水及びn - ドデカン 40に対する静止接触角を、前記装置を用いて測定した。その結果を表9に示す。

#### 【0107】(ガラス表面処理操作)

※①ガラス板を、ポリオキシエチレンフェニルエーテル(ライオン製、商品名「リボノックスNCJ」)5重量%精製水溶液で、2時間超音波洗浄し、次いで精製水で1時間超音波洗浄する。

②ガラス板を85℃で1時間乾燥させる。

③乾燥後、40℃に加熱した5重量%水酸化ナトリウム 30 精製水溶液に1時間浸漬したのち、精製水で十分洗浄する。

④洗浄したガラス板を、モレキュラーシーブを入れた真空デシケーター中で1時間減圧乾燥させる。

⑤このように前処理されたガラス板を、前記処方のガラス表面処理剤溶液に1分間浸漬し、引き上げたのち、140℃で30分間オープン中で加熱する。

⑥加熱後のガラス板を、化合物12を試料とした場合は酢酸エチルを、またその他の化合物を試料とした場合はエタノールを用いてソックスレー抽出することにより余 40 分な化合物を除去する。

#### 【0108】

#### 【表9】

※



化合物No.	水に対する接触角 (°)		ドデカンに対する 接触角 (°)
	滴下直後	滴下10分後	
化合物1	51	53	23
化合物2	75	75	28
化合物3	78	80	31
化合物9	75	25	32
化合物10	75	25	30
化合物11	53	47	29
化合物12	85	85	35
比較化合物1	21	23	3
無処理	10	9	4

【0109】表9より、本発明化合物を含有するガラス表面処理剤溶液でガラス表面を処理すると、未処理ガラスに比べて撥水撥油性が向上することが分かった。また、化合物9、10、11を含有するガラス表面処理剤溶液を使用すると、水存在下においてこの撥水性が経時\*

\*変化により親水性へと変化することが分かった。以上の結果より、本発明化合物を含有するガラス表面処理剤においては、ガラス表面の優れた汚れ防止効果のみならず、良好な防曇効果も期待しうる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード (参考)
C 0 8 G 18/73		C 0 8 G 18/73	Z 4 J 1 0 0
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	
C 0 9 K 3/18	1 0 3	C 0 9 K 3/18	1 0 3

(72) 発明者 滝下 勝久  
兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石 30  
原薬品株式会社内 ※

※ Fターム (参考) 4C034 DE03  
4H006 AA01 AA02 AA03 AB68 AC53  
AC56 AC59 BM10 BM71 BV22  
BW13 FE71 FE74 RA14 RB26  
4H020 BA13  
4J034 HA02 HA06 HD12 RA07  
4J038 CG172 CQ002 EA011 GA11  
GA12  
4J100 AB04Q AB07Q AC03Q AC04Q  
AC23Q AC24Q AC37Q AG02Q  
AG04Q AG05Q AL08P AL08Q  
AM02Q AM15Q AQ06Q AQ12Q  
AQ26Q BA03Q BA27Q BA29Q  
BA31Q BA38P BA42P BA46P  
BA72Q BA77Q BC04P BC43P  
CA01 CA04 FA03 JA01